



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 100 26 906 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 07 C 2/08

⑰ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Neumann, Hans-Peter, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE; Walter, Marc, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Schulz, Ralf, Dr., 67346 Speyer, DE; Heidemann, Thomas, Dr., 69469 Weinheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren für das Abfahren eines Oligomerisierungsreaktors

⑮ Verfahren für das Abfahren eines Reaktors zur Oligomerisierung von Alkenen an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator, bei dem man den Anteil an Alken im Zstrom zum Reaktor unter Verwendung eines weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstroms absenkt, indem man beim Abfahren den Anteil an Alken im Zstrom zum Reaktor derart auf weniger als 10 Gew.-% des gesamten Zstroms verringert, dass die Temperatur des Katalysators dabei die Maximaltemperatur des Katalysators im produktiven Betrieb vor dem Abfahren nicht, jedenfalls nicht wesentlich überschreitet und wobei man als weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom jenen Strom teilweise oder vollständig verwendet, den man zurückbehält, wenn man aus dem Reaktoraustrag die oligomeren Produkte abtrennt.

DE 100 26 906 A 1

DE 100 26 906 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für das Abfahren eines Reaktors zur Oligomerisierung von Alkenen an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator, bei dem man den Anteil an Alken im Zustrom zum Reaktor unter Verwendung eines weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstroms absenkt.
- [0002] Alkene vor allem mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Diese Alkene eignen sich nach Abtrennung des iso-Butens gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen. Sowohl die Octene als auch die Dodecene können durch Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen z. B. für die Herstellung von Weichmachern verwendet werden. Dabei sind solche derart erhältlichen "Oxoalkohole" besonders gefragt, die einen niedrigen Verzweigungsgrad in der Alkylkette aufweisen, was sich in einem niedrigen sogenannten ISO-Index ausdrückt.
- [0003] Die Oligomerisierung von Alkenen der genannten Kohlenstoffzahlen an heterogenen Katalysatoren wird in Hydrocarbon Processing, Februar 1992, Seiten 45/46 behandelt. Die Verwendung von Nickel-haltigen heterogenen Katalysatoren wird beispielsweise in den älteren deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 199 10 103.5 und 100 15 002.0 sowie in der WO-A 99/25668 offenbart; hierzu geeignete Katalysatoren kennt der Fachmann bereits aus der DE-A 43 39 713 und der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2. Diese Schriften werden hiermit hinsichtlich der Durchführung der Oligomerisierungsreaktion vollinhaltlich in Bezug genommen.
- [0004] Die Lebensdauer ("Standzeit") der Nickel-haltigen heterogenen Katalysatoren bei derartigen Verfahren hängt von ihrem Herstellverfahren ab (vgl. etwa die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 15 357.4) und weiterhin von der Art der Verfahrensführung bei der im stationären Zustand betriebenen Oligomerisierung (vgl. etwa die WO-A 99/25668).
- [0005] Großen Einfluß auf die Standzeit des Katalysators hat jedoch auch die Art, wie man die Umsetzung im Reaktor vor der Durchführung von Wartungsarbeiten oder im Falle von Betriebsstörungen unterbricht. Bei solchen Unterbrechungen wird die Umsetzung im Reaktor im Allgemeinen kontrolliert zurückgefahren, wofür die Bezeichnung "Abfahren" gebräuchlich ist.
- [0006] Die Oligomerisierung von niedermolekularen Alkenen wird in aller Regel von einer merklichen Wärmetönung begleitet. Bei einer Reaktion an einem heterogenen Katalysator wird weiterhin bei adiabatischer Reaktionsführung praktisch die gesamte Reaktionswärme durch das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor abgeführt. Das bedeutet, dass sich der Durchsatz durch den Reaktor und damit auch der Umsatz in der Zeiteinheit auch daran orientieren, wieviel Wärme aus dem Reaktor abzuführen ist.
- [0007] Insbesondere beim Abfahren eines adiabatisch betriebenen Oligomerisierungsreaktors kann die Aktivität des Katalysators irreversibel abfallen, wenn dabei Temperaturspitzen im Katalysatorbett auftreten. Zudem können sich im Bereich solcher Temperaturspitzen unerwünschte höhersiedende Oligomere bilden, die sich dauerhaft auf der Katalysatoroberfläche ablagern, was ebenfalls die Katalysatoraktivität senken kann.
- [0008] Die US-A 5,932,778 (BP) beschreibt ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen an einem Festbett eines sauren Katalysators, bei dessen Abfahren man den Alken-haltigen Einsatzstoffstrom durch einen praktisch Alken-freien Strom mit einem Anteil von mindestens 5 Vol.-% an Aromaten ersetzt. Dieses Verfahren ist für das Abfahren von Reaktoren mit Nickel-haltigen heterogenen Katalysatorfestbetten nur bedingt geeignet, weil die Aromaten beim Wiederanfahren des Reaktors zu unerwünschten Nebenprodukten Anlaß geben. Zudem ist ein solcher Aromaten-haltiger Einsatzstoffstrom selten gut verfügbar.
- [0009] Aus der US-A 4,996,383 (Phillips) ist ein Verfahren zur Dimerisierung von Alkenen bekannt, bei dem der Reaktor so abgefahrt wird, dass man die Zufuhr des Alken-haltigen Zustroms unterbricht und dem Reaktor stattdessen einen Alken-freien Strom aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Aliphaten zuführt. Aber auch solche Aliphatenströme sind nur selten gut verfügbar.
- [0010] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, beim Abfahren eines derartigen Reaktors den Alkengehalt im Zustrom zum Reaktor unter Verwendung von besser verfügbaren Stoffströmen abzusenken, deren Bestandteile beim erneuten Anfahren des Reaktors zudem keine störenden Nebenprodukte bilden.
- [0011] Demgemäß wurde ein Verfahren für das Abfahren eines Reaktors zur Oligomerisierung von Alkenen an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator gefunden, bei dem man den Anteil an Alken im Zustrom zum Reaktor unter Verwendung eines weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstroms absenkt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man beim Abfahren den Anteil an Alken im Zustrom zum Reaktor derart auf weniger als 10 Gew.-% des gesamten Zustroms verringert, dass die Temperatur des Katalysators dabei die Maximaltemperatur des Katalysators im produktiven Betrieb vor dem Abfahren nicht, jedenfalls nicht wesentlich überschreitet und wobei man als weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom jenen Strom teilweise oder vollständig verwendet, den man zurückbehält, wenn man aus dem Reaktoraustag die oligomeren Produkte abtrennt.
- [0012] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.
- [0013] Unter "Oligomeren" werden hierin Dimere, Trimere und höhere Produkte der Zusammenlagerung der eingesetzten Alkene verstanden, die im Falle der Umsetzung von Alkenen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen vorzugsweise bis zu 18, besonders bevorzugt 12 und ganz besonders bevorzugt 8 Kohlenstoffatome aufweisen.
- [0014] Im produktiven Betrieb vor dem erfindungsgemäßen Abfahren wird in der Regel ein Einsatzstoffstrom (im Folgenden "Feed" genannt) kontinuierlich durch den Reaktor der Oligomerisierung (im Folgenden kurz "Reaktor" genannt) geleitet, der einen Alken-Anteil von 10 bis 100, vorzugsweise von 40 bis 70 Gew.-% aufweist.
- [0015] Beim Zusammenstellen des Feeds ist häufig nicht allein ausschlaggebend, dass dem Reaktor eine hinreichende Menge an Alken zur Umsetzung am Katalysator zugeführt wird: Es stellt sich dem Fachmann nämlich im Allgemeinen auch die Aufgabe, für eine ausreichende Wärmeabfuhr aus dem Reaktor zu sorgen und dazu den Umfang des Feed-Stroms, etwa ausgedrückt durch dessen Volumen, aufrecht zu halten. Auf diese Weise ist es zudem möglich, die Verweil-

# DE 100 26 906 A 1

zeit des Alkens im Reaktor in engen Grenzen konstant zu halten. Eine längere Verweilzeit kann nämlich einen erhöhten Umsatz an Alken mit entsprechender Wärmeentwicklung und unerwünschtem Temperaturanstieg am Katalysator nach sich ziehen.

[0016] Der Feed kann sich insbesondere zusammensetzen aus einem frischen Alken-reichen Strom und einem solchen Alken-ärmeren Strom, der zurückbleibt, nachdem man die oligomeren Produkte aus dem Reaktoraustrag abgetrennt hat. Die Anteile von Alken-reichem Strom und rückgeführtem Alken-ärmeren Strom am Feed des produktiven Betriebs sind in der Praxis normalerweise so aufeinander abzustimmen, dass der Alken-Gehalt im Feed gleich bleibt. Ein zu hoher Anteil an Alken-ärmerem Strom würde – bei konstanten Feed-Volumen – dagegen den Alken-Anteil des Feeds zurückdrängen, was im produktiven Betrieb grundsätzlich unerwünscht ist. 5

[0017] Unter dem Abfahren des Reaktors wird hierin derjenige Vorgang verstanden, bei dem der Alken-Anteil im Feed gezielt auf einen Wert von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 5 und insbesondere von 3 bis 5 Gew.-% des gesamten Feeds gesenkt wird. 10

[0018] Für das Abfahren ist es wesentlich, dass die Temperatur in der Hauptmenge des Katalysators und vorzugsweise am gesamten Katalysator die Maximaltemperatur des Katalysators im produktiven Betrieb vor dem Abfahren nicht, jedenfalls nicht wesentlich, vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 und vor allem nicht mehr als 15 5°C überschreitet. Ein Unterschreiten dieser Maximaltemperatur ist hingegen unkritisch, allerdings senkt es im Allgemeinen den Umsatz am Katalysator, was normalerweise nicht erwünscht ist.

[0019] Die Temperatur des Katalysators bei den hier betrachteten Oligomerisierungen lässt sich nach dem Vorangegangen vor allem durch folgende Faktoren regulieren: 20

1. durch die Temperatur des Feeds,
2. durch Heizen oder Kühlen des Reaktors,
3. durch Einstellen des Gehalts an Alken im Feed,
4. durch das Volumen des Feeds.

[0020] Vor der Zufuhr in den Reaktor kann beispielsweise die Temperatur jedes einzelnen Teilstromes oder des fertigen Feeds mit zu diesem Zweck an sich bekannten Vorrichtungen wie Wärmetauschern eingestellt werden. 25

[0021] Mit den genannten Maßnahmen eröffnet sich dem Fachmann somit ein flexibles Instrumentarium, die erfundungsgemäßen Anforderungen an die Katalysatortemperatur beim Abfahren des Reaktors zu erfüllen. Da es sich im Übrigen um gängige Operationen der chemischen Verfahrenstechnik handelt, sind weitere Ausführungen zu deren Durchführung verzichtbar. 30

[0022] Da der Alken-Anteil des Feeds während des Abfahrens erfundungsgemäß gesenkt wird, es aber andererseits wenig wirtschaftlich ist, eine Vielzahl von Feeds mit abgestuften Alken-Gehalten vorzuhalten, stellt man zweckmäßigerverweise die jeweils gewünschte Zusammensetzung des Feeds durch Abmischen entsprechender Mengen geeigneter Ströme von unterschiedlichem Alken-Gehalt her. Ein solches Abmischen nimmt der Fachmann routinemäßig vor, so dass sich weitere Erläuterungen hierzu erübrigen. Das Mischungsverhältnis von Alken-reichem Strom und dem verdünnenden Alken-armen Strom ermittelt der Fachmann dabei vor allem im Hinblick auf die gewünschten Selektivitäten und den Umsatz im produktiven Betrieb leicht in wenigen Vorversuchen. 35

[0023] Als Ströme für das Abmischen zu geeigneten Feeds, die ausschließlich aus Alkenen bestehen oder einen hohen Alken-Anteil aufweisen, eignen sich die entsprechenden reinen Alkene wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, iso-Buten, 1-Penten, 2-Penten, die Methylbutene, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, die Methylpentene sowie Gemische aus zwei oder mehreren dieser Alkene. Ferner eignen sich Gemische von einem oder mehreren dieser Alkene mit Alkanen. Als Alkanen kommen die Butane wie n-Butan, iso-Butan, die Pentane wie n-Pantan, die Methylbutane, n-Hexan und die Methylpentane in Betracht. Bevorzugt sind Gemische von Alkenen mit Alkanen, wobei die Alkene und Alkane insbesondere jeweils 4 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise: 40

Butane	10 bis 90 Gew.-%
Butene	10 bis 90 Gew.-%,

wobei wiederum die Buten-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

1-Buten	1,0 bis 50 Gew.-%
cis-2-Buten	1,0 bis 50 Gew.-%
trans-2-Buten	1,0 bis 99 Gew.-%
iso-Buten	0,1 bis 5 Gew.-%

[0024] Besonders bevorzugt wird das sogenannte Raffinat II verwendet. Es handelt sich dabei um ein Buten-haltiges C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, wie es aus dem C<sub>4</sub>-Schnitt von Crackern erhalten wird, nachdem höher ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Dialkene, insbesondere 1,3-Butadien, oder Acetylen und anschließend iso-Buten abgetrennt wurden. Eine typische Zusammensetzung für ein Raffinat II ist z. B.: 60

iso- und n-Butan	26 Gew.-%
iso-Buten	1 Gew.-%
1-Buten	26 Gew.-%
trans-2-Buten	31 Gew.-%
cis-2-Buten	16 Gew.-%

# DE 100 26 906 A 1

[0025] Zum Verdünnen eines Alken-reichen Stroms auf den gewünschten Alken-Gehalt des Feeds für den produktiven Betrieb verwendet man vorzugsweise denjenigen Bestandteil des Rektoraustrags, der nach dem Abtrennen der oligomeren Produkte zurückbleibt.

5 [0026] Um diesen Bestandteil des Rektoraustrags zu erhalten, trennt man den Rektoraustrag, vorzugsweise destillativ, in oligomere Produkte, die man am oder in der Nähe des Kolonnensumpfes, und flüchtige Anteile, die man am Kolonnenkopf (als "Kopfstrom") entnimmt. Ein derartiger Kopfstrom hat typischerweise folgende Zusammensetzung:

10	Alkene	30 bis 80 Gew.-%
	Alkane	20 bis 70 Gew.-%.

15 [0027] Auch beim Abfahren gelten die obigen Überlegungen zur ausreichenden Wärmeabfuhr aus dem Reaktor und dem dazu erforderlichen Umfang des Feed-Stroms. Beim Abfahren ergibt sich nunmehr die besondere Situation, dass dann, wenn der Alken-Gehalt im Feed im Laufe des Abfahrens sinkt und damit auch die Wärmeentwicklung im Reaktor rückläufig ist, der Umfang des Feed-Stroms entsprechend verkleinert werden kann. Das wird in der Regel nur dann tatsächlich getan, wenn es nicht zu einer verlängerten Verweilzeit des Alkens am Katalysator führt.

20 [0028] Im Falle der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die unterschiedlichen Feeds bei gleichen Volumina näherungsweise die gleiche Menge an Reaktionswärme aus dem Reaktor zu transportieren vermögen. Schwankungen der Feed-Volumina im Bereich von  $\pm 10$ , insbesondere von  $\pm 5\%$  haben in der Regel keinen nennenswerten abträglichen Einfluß auf die Produktqualität sowie auf die Katalysatoraktivität nach dem erneuten Anfahren des Reaktors.

25 [0029] Erfindungsgemäß gleicht man die Abnahme des Volumen-Anteils des Alkens im Feed teilweise oder vollständig durch Zufuhr eines weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom aus, der vorzugsweise überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht und bei dem es sich vorzugsweise überwiegend um denjenigen Anteil des Rektoraustrags handelt, der nach dem Abtrennen der oligomeren Produkte zurückbleibt.

30 [0030] Der weitestgehend Aromaten-freie Kohlenwasserstoffstrom im Sinne der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise weniger als 1 und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% aromatische Verbindungen.

35 [0031] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man beim Abfahren 60 bis 100, vorzugsweise 85 bis 100 und insbesondere 100 Gew.-% desjenigen Bestandteils des Rektoraustrags, der nach dem Abtrennen der oligomeren Produkte zurückbleibt, in den Feed zurück.

40 [0032] Vorzugsweise arbeitet man beim Abfahren so, dass man den Anteil des Alken-reichen Stroms oder der Alken-reichen Ströme am Feed verringert und die damit verbundene Volumenabnahme des Feeds teilweise oder vollständig durch einen weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom, der vorzugsweise überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht, ausgleicht und bei dem es sich vorzugsweise überwiegend um denjenigen Bestandteil des Rektoraustrags handelt, der nach dem Abtrennen der oligomeren Produkte zurückbleibt.

45 [0033] Besonders bevorzugtgleicht man die Volumenabnahme des Feeds bei der Verringerung des Alken-Anteils durch den Kopfstrom einer destillativen Aufarbeitung des Rektoraustrags aus. Weiterhin kann zu diesem Zweck ein sonstiger weitestgehend Aromaten-freier Kohlenwasserstoffstrom eingesetzt werden, der vorzugsweise überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht, beispielsweise das oben genannte Raffinat II oder das ebenfalls im industriellen Maßstab gut verfügbare sogenannte Raffinat III der Zusammensetzung:

45	n- und iso-Butane	85,0 bis 99,8 Gew.-%
	iso-Buten	0,1 bis 5,0 Gew-%
	n-Butene	0,1 bis 10,0 Gew.-%.

50 [0034] Der Feed kann vor seinem Einsatz im Übrigen gemäß der DE-A 39 14 817 durch Hydrierung bzw. Absorption an Molekularsieb von Butadien, schwefelhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern befreit werden.

[0035] Die Zufuhr des Feeds zum Reaktor kann so gestaltet sein, dass die zu mischenden Ströme gleichzeitig einzeln, etwa über getrennte Leitungen, oder nach vorherigem Vermischen in den Reaktor geleitet werden.

55 [0036] Um zu verhindern, dass beim Abfahren die Temperatur im Reaktor durch den abnehmenden Alken-Umsatz sinkt, sieht eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, dass die Temperatur des Katalysators diejenige Temperatur im produktiven Betrieb vor dem Abfahren um weniger als 10, vor allem um weniger als 5°C unterschreitet. In der Praxis verfährt man zweckmäßigerweise daher so, dass man beim Abfahren die Temperatur im Reaktor oder die Temperatur des Feeds oder der Teilströme, aus denen der Feed gegebenenfalls unmittelbar vor der Umsetzung hergestellt wird, derart anhebt, dass dass die Temperatur des Katalysators dabei die Maximaltemperatur des Katalysators im produktiven Betrieb vor dem Abfahren nicht, jedenfalls nicht wesentlich überschreitet. Das ist in guter Näherung dann der Fall, wenn die Austrittstemperatur des Feeds aus dem Reaktor beim Abfahren derjenigen Austrittstemperatur oder nahezu derjenigen Austrittstemperatur des Reaktors im Falle des produktiven Betriebs entspricht.

60 [0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird schon von Beginn des Abfahrens an der gesamte Kopfstrom der Kolonne, die für die Destillation des Rektoraustrags verwendet wird, in den Reaktor zurückgeführt und gleich zu Beginn die Temperatur im Reaktor um 1 bis 5, vorzugsweise um ca. 2°C angehoben.

[0038] Die Dauer des Abfahrens hängt vor allem von der Art des Katalysators und der Dimensionierung des Katalysatorfestbettes ab. Sie nimmt normalerweise 1 bis 40 und vorzugsweise 10 bis 20 Stunden in Anspruch.

[0039] Vorzugsweise senkt man den Alken-Anteil innerhalb des gesamten Zeitraums für das Abfahren kontinuierlich,

# DE 100 26 906 A 1

also in gleichmäßigen Schritten auf einen Wert von weniger als 10 Gew.-% ab.

[0040] Der Austrag aus dem Reaktor kann im Übrigen in an sich bekannter Weise, vor allem mittels Gaschromatographie, auf seine Zusammensetzung hin analysiert werden.

[0041] Normalerweise wird der Feed-Strom zum Reaktor bei Ende des Abfahrens unterbrochen und man lässt die Reaktortemperatur auf eine Temperatur zwischen Umgebungstemperatur, normalerweise ist das eine Temperatur von 20 bis 25°C, bis 40°C sinken. Üblicherweise wird der Druck im Reaktor während der Unterbrechung des Reaktorbetriebs jedoch aufrecht erhalten, so dass der im Reaktor verbliebene Feed bis zum erneuten Anfahren des Reaktors in der Regel im kondensierten Zustand verbleibt.

[0042] In dem durch das Abfahren und das anschließende Abkühlen erreichten Zustand kann der Reaktor normalerweise für die Dauer der Unterbrechung des produktiven Betriebs, die durchaus mehrere Tage bis einige Wochen betragen kann, belassen werden.

[0043] Es hat sich gezeigt, dass der Katalysator beim Abkühlen und in der Zeit bis zum erneuten Anfahren des Reaktors keinen, jedenfalls keinen nennenswerten Verlust seiner Aktivität erleidet, wenn man den Reaktor zuvor erfundsgemäß abfährt.

[0044] Das erfundsgemäße Verfahren kommt vorzugsweise bei der Oligomerisierung von Alkenen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen an Nickel enthaltenden Oligomerisierungskatalysatoren (im Folgenden kurz "Ni-Katalysatoren" genannt) zum Einsatz.

[0045] Als Ni-Katalysatoren kommen vor allem solche Nickel enthaltende Katalysatoren zum Einsatz, die bekanntermaßen eine geringe Oligomeren-Verzweigung bewirken: Vgl. z. B. *Catalysis Today*, 6, 329 (1990), insbesondere die Seiten 336-338, sowie die in der WO-A 95/14647 und der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 zum Stand der Technik zitierten Literaturstellen, wobei insbesondere auf diese Literaturstellen hinsichtlich der Katalysatoren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0046] Beispielhaft sind als solche Ni-Katalysatoren – in denen das Nickel in der Regel in oxidischer Form vorliegt – zu nennen:

- Nickel auf Siliciumdioxid,
- Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid,
- Nickel auf Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Schichtsilikaten, wie Glimmer und Tonerden, insbesondere Montmorillonite,
- Nickel auf Zeolith-Trägern, wie Mordenit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith Y, Zeolith ZSM-5 oder andere Zeolithe vom ZSM-Typ, Zeolithe mit MCM-41 Struktur oder CZS-1 Struktur,
- Nickel auf Aluminiumoxid, gegebenenfalls zusammen mit Anionen vor allem anorganischer Säuren wie Schwefel-, Phosphor-, Borsäure,
- Nickel auf Zirkoniumoxid, das mit Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure behandelt ist,
- $\text{NiO/ZrO}_2/\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ -Systeme,
- Nickel auf sulfatiertem Titandioxid.

[0047] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfundsgemäßen Verfahrens wird die Oligomerisierung in flüssiger Phase durchgeführt und unter Verwendung der in der WO-A 95/14647 und der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 beschriebenen und beanspruchten Ni-Katalysatoren. Deshalb wird auf diese Schriften ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben hinsichtlich des Verfahrens und der Ni-Katalysatoren sollen hier als inkorporiert gelten.

[0048] Die in der WO-A 95/14647 beschriebenen Ni-Katalysatoren bestehen in ihrer katalytisch aktiven Masse im Wesentlichen, d. h. ohne Berücksichtigung von Verunreinigungen, die durch Ausgangs- oder Prozeßchemikalien bei der Herstellung der Ni-Katalysatoren eingeschleppt werden, aus Nickeloxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Zirkondioxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid. Diese Ni-Katalysatoren enthalten 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest bis zu 100 Gew.-% Siliciumdioxid. Man erhält sie durch Fällung der Ni-Katalysatormasse bei pH 5 bis 9, indem man eine Nickelnitrat enthaltende wäßrige Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung gibt, die noch Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält. Anschließend wird die so erhaltene Ni-Katalysatormasse filtriert, getrocknet und bei 350 bis 650°C getempert.

[0049] Bei den Ni-Katalysatoren der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 199 57 173.2 handelt es sich im Wesentlichen um Aluminiumoxid, das mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt wurde, wobei im fertigen Ni-Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 vorliegt.

[0050] Die erfundsgemäß verwendeten Ni-Katalysatoren werden vorzugsweise in einem Festbett angeordnet und haben deshalb vorzugsweise stückige Form: z. B. Tabletten (5 mm × 5 mm, 5 mm × 3 mm, 3 mm × 3 mm), Ringe (7 mm × 7 mm × 3 mm, 5 mm × 5 mm × 2 mm, 5 mm × 2 mm × 2 mm) oder Stränge bzw. Sternenstränge (1,5 mm-Durchmesser, 3 mm-Durchmesser, 5 mm-Durchmesser). Die vorstehenden Größenangaben und Formkörpertypen sind lediglich beispielhaft und stellen keine Einschränkung des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung dar.

[0051] Ist der Ni-Katalysator im Reaktor in mehreren Festbetten angeordnet, so kann der Feed aufgeteilt und an mehreren Stellen, z. B. vor einem ersten Festbett in Fließrichtung des Reaktionsgemisches und/oder zwischen einzelnen Ni-Katalysatorfestbetten, in den Reaktor eingeleitet werden. Bei Verwendung einer Reaktorkaskade beispielsweise ist es möglich, den Feed vollständig dem ersten Reaktor der Kaskade zuzuführen oder ihn über mehrere Zuleitungen auf die einzelnen Reaktoren der Kaskade, wie für den Fall des Einzelreaktors beschrieben, zu verteilen.

[0052] Die Oligomerisierungsreaktion findet in der Regel bei Temperaturen von 30 bis 280, vorzugsweise von 30 bis 140 und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von in der Regel 1 bis 300, vorzugsweise von 5 bis 100 und insbesondere von 10 bis 50 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerverweise so ausgewählt, dass der Feed bei der eingestellten Temperatur überkritisch und insbesondere flüssig vorliegt.

# DE 100 26 906 A 1

- [0053] Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Ni-Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor; alternativ kann eine Kaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten derartigen Reaktoren eingesetzt werden.
- [0054] In dem Reaktor oder den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade kann der Ni-Katalysator in einem einzigen oder in mehreren Ni-Katalysator-Festbetten angeordnet sein. Außerdem ist es möglich, in den einzelnen Reaktoren der Kaskade unterschiedliche Ni-Katalysatoren einzusetzen, obgleich die Anwendung des gleichen Ni-Katalysators in sämtlichen Reaktoren der Kaskade bevorzugt wird.
- [0055] Weiterhin können in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen der obengenannten Druck- und Temperaturbereiche eingestellt werden.
- [0056] Im Reaktor oder der Reaktorkaskade wird das Festbett des Ni-Katalysator von dem flüssigen Feed z. B. von oben nach unten durchströmt.
- [0057] Unter einer adiabatischen Reaktionsführung oder Betriebsweise wird im technischen Sinne eine Reaktionsführung oder Betriebsweise verstanden, bei der, abgesehen von dem durch natürliche Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegebenen Teil der Reaktionswärme, die gesamte Reaktionswärme vom Reaktionsgemisch aufgenommen und mit diesem aus dem Reaktor abgeführt wird.
- [0058] Im Gegensatz dazu wird bei der isothermen Reaktionsführung oder Betriebsweise im technischen Sinne die Abfuhr der Reaktionswärme aus dem Reaktor mittels Kühl- oder Thermostatisierzvorrichtungen über das durch natürliche Wärmeleitung oder Wärmeabstrahlung gegebene Maß hinaus gezielt forciert. Dabei kann ein – wenn auch vernachlässigbar kleiner – Teil der Reaktionswärme praktisch unvermeidlich mit dem erwärmten Reaktionsgemisch ausgetragen werden.
- [0059] Alternativ zu den Festbett-Reaktoren kann das erfindungsgemäße Verfahren in anderen Reaktoren durchgeführt werden, die der Fachmann für derartige heterogenkatalysierte adiabatische Umsetzungen kennt, beispielsweise Rührkessel oder Schlaufenreaktoren (vgl. M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Thieme Verlag, Stuttgart 1987, Seite 237 ff.).
- [0060] Der Umsatz zu den Oligomeren liegt bei derartigen Verfahren in der Regel bei 10 bis 100, und vorzugsweise bei 50 bis 100%, bezogen auf die eingesetzten Alkene.

## Beispiele

### A) Apparatur

- [0061] Abb. 1 zeigt das Schema einer Vorrichtung, in der das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei 30 bar beispielhaft durchgeführt wurde. Raffinat II als Alken-reicher Strom wurde über F dem adiabatischen Teilreaktor R1 und von dort über eine Zwischenkühlung ZK dem adiabatischen Teilreaktor R2 zugeführt. Die Teilreaktoren hatten eine Länge von 4 m und einen Durchmesser von 0,8 m. Der Austrag aus Reaktor R2 wurde in der Kolonne K destillativ aufgearbeitet und das oligomere Produkt als Sumpf über B entnommen. Der Kopfstrom der Kolonne K wurde je nach Bedarf teilweise oder vollständig über Z in den Reaktor R1 zurückgeführt, wobei im Falle der teilweise Rückführung der übrige Teil des Kopfstroms über P (als "Purge"-Strom) aus der Vorrichtung geschleust wurde. Über S konnte ein Alkenärmerer Strom eingeschleust werden.

### B) Von außen zugeführte Stoffströme

#### B.1) Alken-reicher Strom (Vgl. Abb. 1: Zufuhr über F)

- [0062] Es wurde ein Raffinat II folgender Zusammensetzung eingesetzt:

iso-Butan	2 Gew.-%
n-Butan	10 Gew.-%
iso-Buten	2 Gew.-%
1-Buten	32 Gew.-%
trans-2-Buten	37 Gew.-%
cis-2-Buten	17 Gew.-%

#### B.2) Anderweitiger alken-ärmerer Strom (vgl. Abb. 1: Zufuhr über S)

- [0063] Es wurde ein Raffinat III folgender Zusammensetzung eingesetzt:

n- und iso-Butane	89,8 Gew.-%
iso-Buten	4,6 Gew.-%
n-Butene	5,6 Gew.-%

# DE 100 26 906 A 1

## C) Katalysator

[0064] Als Katalysator diente ein Material der Zusammensetzung:

NiO	50,0 Gew.-%
TiO <sub>2</sub>	12,5 Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	33,5 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0 Gew.-%

5

[0065] in Form von Tabletten der Abmessung 5 mm × 5 mm, das analog zu Beispiel 2 der DE-A 43 39 713 hergestellt worden war.

10

## D) Oligomerisierungen

[0066] In der unter (A) beschriebenen Apparatur wurde eine Abfolge von zwei erfindungsgemäßen Versuchen und einem Vergleichsversuch unmittelbar hintereinander durchgeführt. Dazu wurde in den Reaktoren R1 und R2 zu Beginn zunächst ein stationärer Zustand der Oligomerisierung eingestellt. Danach wurden die Reaktoren R1 und R2 gleichzeitig abgefahren. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus Reaktor R2 wurde gaschromatographisch verfolgt. Gleich zu Beginn und für die gesamte Dauer des Abfahrens wurde der Kopfstrom aus der Kolonne K in allen Fällen vollständig über Z in die Umsetzung zurückgeführt. An den Reaktoren wurden die Ein- und Austrittstemperaturen des Reaktionsgemisches gemessen. Nach dem Abfahren ließ man jeweils die Reaktoren R1 und R2 auf 30°C abkühlen und fuhr sie danach wieder an (vgl. Tabelle 1).

15

[0067] Der Feed wurde jeweils derart aus Raffinat II, dem rückgeführten Anteil des Kopfstrom Z aus Kolonne K und gegebenenfalls dem Raffinat III zur gewünschten Zusammensetzung abgemischt, dass er stets das gleiche Volumen hatte.

20

25

### Phase I: Einstellen des stationären Ausgangszustands

[0068] Es wurde eine Zufuhr von Raffinat II von 0,375 kg/1 Katalysator × h bei einem Gewichtsverhältnis von Raffinat II relativ zum dem gegenüber Alken-ärmeren Teil des Kopfstroms, der über Z zugeführt wurde, von 1 : 3 eingestellt.

30

### Phase II: Erfindungsgemäßes Abfahren der Reaktoren

[0069] Der Anteil an Raffinat II im Feed-Strom wurde so eingestellt, dass er dem Gewichts-Anteil des kontinuierlich erzeugten und anschließend ausgeschleuften Oligomeren entsprach. Raffinat II fungierte somit als "Ausgleichsstrom" für die Volumen-Abnahme des Reaktoraustrages gegenüber dem Feed aufgrund von Ausschleuflungen (über P und in Form der oligomeren Produkte). Das Verhältnis der Rückführung von Raffinat II relativ zum Alken-ärmeren Kopfstrom, der über Z zugeführt wurde, fiel dabei unter 1 : 3. Die Temperatur am Eintritt der Reaktoren R1 und R2 wurde zur Beschleunigung des Abfahrens erhöht (vgl. Tabelle 1). Zuletzt wurden beide Reaktoren auf 30 W abgekühlt und anschließend erneut angefahren.

35

40

### Phase III: Erfindungsgemäßes Abfahren der Reaktoren

[0070] Der Zustrom an Raffinat II zum Reaktor wurde unterbrochen und Raffinat III wurde als Ausgleichsstrom eingeschleust. Zuletzt wurden beide Reaktoren auf 30°C abgekühlt und anschließend erneut angefahren.

45

### Phase IV: Vergleichsversuch (Abfahren ohne Ausgleichsstrom)

[0071] Der Zustrom an Raffinat II zum Reaktor wurde unterbrochen. Der dadurch entstandene Volumenverlust des Feed-Stroms gegenüber dem stationären Betrieb wurde jedoch nicht ausgeglichen. Zuletzt wurden beide Reaktoren auf 30°C abgekühlt und anschließend erneut angefahren.

50

[0072] Die Versuchsergebnisse zeigen, dass ohne Zufuhr eines Ausgleichsstroms beim Abfahren der Reaktoren (Phase IV) ein Abfall in der Aktivität des Katalysators eintrat. Dieser unerwünschte Effekt wurde kompensiert, indem man die Reaktoren nach dem erneuten Anfahren bei höheren Temperaturen betrieb. Nur so konnten Ausbeuten, Umsätze und Selektivitäten erzielt werden, die wieder in den ursprünglichen Größenordnungen lagen.

55

[0073] Demgegenüber konnte beim Abfahren gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Abfall der Katalysatoraktivität festgestellt werden.

[0074] Es bedeuten in Tabelle 1:

ET1 Eintrittstemperatur/-verlauf Reaktor R1 [°C]  
AT1 Austrittstemperatur/-verlauf Reaktor R1 [°C]  
ET2 Eintrittstemperatur/-verlauf Reaktor R2 [°C]  
AT2 Austrittstemperatur/-verlauf Reaktor R2 [°C]

60

→ Temperaturänderung beim Abfahren

Oligo Oligomeranteil an Gewicht des Austrags [%]

U Buten-Umsatz [%]

65

S Selektivität: Anteil an C8-Isomeren an gebildeten Oligomeren [%]

<sup>1)</sup> entsprechend dem Gewichts-Anteil des gebildeten und anschließend abgetrennten Oligomeren

<sup>2)</sup> wurde nicht bestimmt

Tabelle 1

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

	Raffinat II-Zufahrmenge absolut [kg/1Katalysator <sup>th</sup> Raffinat III]	Raffinat II-Zufahrmenge relativ zum Alken-Ärmeren Strom [Gew.-%/Gew.-%]	Aus-gleichs-Strom beim Abfahren	ET1 [°C]	AT1 [°C]	ET2 [°C]	AT2 [°C]	Oligo [%]	U [%]	S [%]
Phase I	Stationärer Betrieb I nach dem Anfahren	0,375 1 : 3	—	—	38	67	60	75	18,3	83,1
Phase II	Abfahren II	< 1 : 3	Raffinat II	→55	→60	→70	→70	2)	2)	2)
	Stationärer Betrieb II nach dem Anfahren	0,375 1 : 3	—	37	67	60	74	18,1	82,7	83,5
Phase III	Abfahren III	0	Raffinat III	38	67	60	75	2)	2)	2)
	Stationärer Betrieb III nach dem Anfahren	0,375 1 : 3	—	39	68	60	76	18,4	83,2	83,1
Phase IV	Abfahren IV	0	ohne	38	→103	60	→76	2)	2)	2)
(ver-gleich)	Stationärer Betrieb IV nach dem Anfahren	0,375 1 : 3	—	59	87	70	87	18,6	83,5	82

# DE 100 26 906 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren für das Abfahren eines Reaktors zur Oligomerisierung von Alkenen an einem Nickel-haltigen heterogenen Katalysator, bei dem man den Anteil an Alken im Zustrom zum Reaktor unter Verwendung eines weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstroms absenkt, dadurch gekennzeichnet, dass man beim Abfahren den Anteil an Alken im Zustrom zum Reaktor derart auf weniger als 10 Gew.-% des gesamten Zustroms verringert, dass die Temperatur des Katalysators dabei die Maximaltemperatur des Katalysators im produktiven Betrieb vor dem Abfahren nicht, jedenfalls nicht wesentlich überschreitet und wobei man als weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom jenen Strom teilweise oder vollständig verwendet, den man zurückbehält, wenn man aus dem Reaktoraustrag die oligomeren Produkte abtrennt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man weiterhin einen anderweitigen weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom, der überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht, einsetzt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als anderweitigen weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom, der überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht, Raffinat II einsetzt. 15
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als anderweitigen weitestgehend Aromaten-freien Kohlenwasserstoffstrom, der überwiegend aus einem oder mehreren Alkanen und gewünschtenfalls einem oder mehreren Alkenen besteht, Raffinat III einsetzt. 20
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man denjenigen Bestandteil des Reaktoraustrags, den man zurückbehält, wenn man aus dem Reaktoraustrag die oligomeren Produkte abtrennt, vollständig in den Reaktor zurückführt. 25
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man beim Abfahren des Reaktors das Volumen des Zustroms zum Reaktor gegenüber dem Volumen des Zustroms im vorangehenden produktiven Betrieb im Wesentlichen beibehält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zu einem gegebenen Zeitpunkt der Zustrom zum Reaktor beim Abfahren einen Volumen-Anteil an Raffinat II aufweist, der dem Volumen-Anteil der oligomeren Produkte entspricht, die aus dem Reaktoraustrag zum oder um den gleichen Zeitpunkt abgetrennt werden. 35

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

Abbildung 1

